

抄 録

— 原 料 —

焼結鉍組織と品質の関係

— 画像処理の応用について —

(D. JEULIN: Ironmaking Steelmaking, 10 (1983)

4, pp. 145~154)

IRSID では Leitz-TAS を使用して画像処理により、焼結鉍組織を解析し、焼結鉍品質向上を図っている。冷間強度は、焼結鉍の気孔分布によつて決まり、還元粉化挙動は、マイクロ組織 (<1 mm) と関連がある。

冷間強度を決める気孔状態は、熔融率と密接な関連があり、熔融率が小さい場合は、多数の微細な気孔が近接して存在し、熔融率が大きい場合は、少数の成長した大気孔が分散して存在する。塩基度、焼成時の点火熱量の増加により、熔融率は増加するが予熱空気の添加は効果が無い。画像処理による検討の結果、冷間強度は焼成条件、化学成分、気孔体積などには無関係で、気孔間距離によつて一律に決まる。その平均距離が短い程、強度が低いことが判明した。

還元粉化とマイクロ組織の関係につき、 $230 \times 160 \mu$ サイズの視野を 400 倍所選り調査した結果、従来と異なる新しい知見を得た。カルシウムフェライトと酸化鉄、あるいはスラグが共存する組織より、スラグとマグネタイトから成る組織の方が還元粉化しにくい。従つて塩基性よりも酸性焼結組織の方が還元粉化に対し好ましい。また、ヘマタイトと気孔が隣接する組織は還元粉化しやすく、特にヘマタイト中に微細気孔が存在する場合に顕著である。再酸化ヘマタイトよりも、このポーラスなヘマタイトが還元粉化の主原因と言える。実際、顕微鏡観察によつてもこのヘマタイトがクラックの起点となることが確認された。ポーラスなヘマタイトは、未熔融の鉍石中に多く見られる。還元粉化を抑制するためには、原料鉍石、焼成条件などを適切に選択し、このポーラスなヘマタイト量を制限する必要がある。(栗山和益)

ペレットの性状におよぼす MgO の役割

(K. LINGTAN, et al.: Scand. J. Metall., 12 (1983) 4, pp. 166~176)

ペレットの還元を促進する方法として石灰石あるいはドロマイトを添加する方法が試みられているが、本報では添加剤としてオリビンを用い、ペレットの還元性状におよぼす MgO の効果について実験的に検討した。

すなわち、ヘマタイト試薬および 8 種類の実機ペレット (アメリカ 5 種、スウェーデン 2 種、カナダ 1 種) にオリビンを添加して 550°C (CO 20% + CO₂ 20% + N₂ 60%, 30 min), 900°C (CO 40% + N₂ 60%, 60 min), 1250°C (CO 40% + N₂ 60%, 90 min) で還元試験をおこない、還元率、強度、マイクロ組織を調査した。

550°C での還元後強度は、MgO/SiO₂ の上昇とともに低下した。マイクロ組織観察から MgO と鉄系酸化化物間で生成したスピネルとマグネタイト粒間にすきまが生じていることを指摘し、このようなすきまがヘマタイトか

らマグネタイトへの変態の際にき裂を進展させるために強度低下が起こると推察している。

一方、 900°C および 1250°C での強度は、オリビンの添加により向上した。また、FeO-SiO₂-MgO 系状態図より MgO/SiO₂ と融液生成量の関係を導き、オリビンの添加によりシリケートスラグの量は増えるものの、スラグの融点を上昇できるために融液量が減少することを明らかにした。したがって、生成スラグ融液によるペレット内部の気孔閉塞が防止されるために還元が促進され、高温性状が改善されるものと考察している。なお、カナダペレットのような低脈石量ペレットでは MgO/SiO₂ を大きく上昇できるために、オリビン添加の効果が顕著にあらわれる。

低温還元強度の低下は高炉シャフト部での粉化につながり好ましくない。高炉操業において、ペレットへの MgO 添加の効果については、実操業での使用結果を待たない限り定量的評価は困難であるが、高温性状の改善は重視されるべきで、燃料比の低下あるいは生産性の増大に果す役割は大きいものと考えられる。

(岩永祐治)

— 製 鋼 —

溶鋼での連続測定用酸素プローブ設計上の基本的な考え方

(D. JANKE: Arch. Eisenhüttenwes., 54 (1983) 7, pp. 259~266)

溶鋼中の O を酸素プローブで連続測定する場合、固体電解質中の部分電子伝導により、得られる起電力に誤差を与える。これを避けるために、a) 部分電子伝導度の非常に小さい固体電解質を用いる、b) 標準極の P_{O₂} を溶鋼中の P_{O₂} に近づける、c) 固体電解質を厚くする、ことが考えられる。ここでは b) と c) について検討した。

管状の ZrO₂(2.4%MgO) 固体電解質に Cr-Cr₂O₃ を標準極として用い、Al 脱酸した溶鋼と熔融 Ni 中の O を 30 min 連続測定したところ、分極により EMF は低下した。Mb-MbO, Ta-Ta₂O₅, V-VO, Zr-ZrO₂ を標準極物質として試験したが、いずれも信頼性は得られなかつた。

固体電解質中の部分電子伝導によつて引き起こされる O²⁻ の流量を計算すると、電解質の壁の厚さに反比例して流量が小さくなる。また気孔率 20% のポーラスな電解質中を透過する O₂ の流量は、気孔率 1% のものとはほとんど差がなく、O²⁻ の流量より非常に小さい。

固体電解質の壁を厚くするためプラグ型のセンサーを開発した。直径 4 から 6 mm, 長さ 10 から 30 mm の円柱状固体電解質 ZrO₂(CaO) を壁厚 0.5 mm の Al₂O₃ 管の一端に接着した。この中に Cr-Cr₂O₃ ペレットを入れ、Ir をリード線として接触させた。この設計では Al₂O₃ 中の電子伝導によつて起こる電解質中の O²⁻ の流量は小さい。1.67% Si 含有溶鋼を SiO₂ で内張りした高周波炉で溶解し、O を 25 min 連続測定した。EMF は漸減したが、固体電解質の長いものほどその低下が小さかつた。0.05% Al 含有溶鋼と 0.024% O 含有溶鋼では 2 h 連続測定した。管状固体電解質に標準極として空気を用いた場合と良く一致した結果を得た。同様に、固体電

解質に $\text{HfO}_2(\text{CaO})$ や $\text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ を用いた場合も信頼性ある EMF を得た. これらの EMF から計算される $\underline{\text{O}}$ はいずれも $\underline{\text{Al-O}}$ 平衡値と良く一致した.

(永田和宏)

いろいろな酸素ポテンシャルのガス中での鉄-リン合金の蒸発

(S. JAHANSHAHI and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, 10 (1983) 4, pp. 155~159)

塩基性スラグが存在しない条件下で, 0.1 から 2.0 wt% $\underline{\text{P}}$ を含む Fe-P 合金と, 酸素分圧が 2.3×10^{-16} から 1 atm のいろいろな気体との反応により気化脱りんが起るかどうかを実験した.

試料の溶解と保持, および気体との反応はレピテーション法によつた. 試料重量は約 1 g, ガス流量は最大 $5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ である. 実験温度は 1550°C あるいは 1600°C から始めたが, 最終的には 1800°C になる場合もあった. 反応後, 試料を急冷し, りんと炭素の組成分析に供した.

Fe/FeO の平衡 P_{O_2} より少し高い P_{O_2} の He-0.03% O_2 と CO-6% CO_2 ガス, FeO 膜が生成しない P_{O_2} を持つ CO-0.001% CO_2 ガス, さらに P と O, H の化合物蒸気が生成すると思われる $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}_2$ ($\text{H}_2/\text{CO}_2=3.9$) と $75\text{N}_2\text{-25H}_2$ ガスを用いた実験では Fe-P 合金からの脱りんは起らなかつた.

FeO 膜が生成しないように 3.5% と 0.67% の $\underline{\text{C}}$ を含む Fe-0.1% $\underline{\text{P}}$ 合金を CO_2 ガス中で溶解させた. 脱りんは起らなかつたが, 脱炭が起つた.

FeO 膜が生成するように高い P_{O_2} のガス, He-5% O_2 , He-50% O_2 , CO_2 , O_2 と Fe-P 合金を反応させた. いずれの場合もりん濃度は増加した. これはかなりの量の鉄が酸化したためである.

以上の結果から次のことがわかつた. 溶鉄-ガス界面でのガス境界層中では, 鉄蒸気の流量はりん蒸気の流量より非常に大きい. 合金中の炭素の有無にかかわらず PO や PO_2 など揮発性のりん酸化物や, 水素化物, 窒化物, 水酸化物などの生成による脱りんは起らない. また, 界面近傍での鉄りん酸化物の生成による脱りんも起らない.

(永田和宏)

製錬における触媒

(Y. K. RAO: J. Met., 35 (1983) 7, pp. 46~50)

製錬反応速度を促進させる触媒の注意深く行われた研究はほとんど見当たらない. そこで最近の研究から, 鉄と非鉄の製錬工程における触媒の可能性を述べる.

ZnO-C 系: 高純度の ZnO をカーボンブラックで還元させると, 1020°C で 6 h 近くかかるが, これに 1.7% の Li_2O を添加すると数分で反応が終了する. 同様に, アルカリ金属の酸化物 (M_2O) や炭酸塩 (M_2CO_3) には触媒作用がある. 実際の原料に Na_2CO_3 を添加しても触媒作用が確認されている. この反応では ZnO の CO ガスによる還元とブードワー反応が起こるが, アルカリ触媒は後者の反応を促進させる.

ブードワー反応: Li_2O や Li_2CO_3 を 1.5 と 3.7% 添加すると 800°C で 260 倍, 1000°C で 29 倍反応速度が大きくなる. 同様に, アルカリ金属酸化物や炭酸塩で触媒作用がある. 反応機構は M_2CO_3 と C が反応し $\text{M}(\text{g})$ と CO を生成する. 次いで, $\text{M}(\text{g})$ と CO_2 が

反応して M_2O と CO を生成し, M_2O は CO_2 と反応して M_2CO_3 を生成する. このとき, $\text{M}(\text{g})$ はインターカレーション化合物 C_2nM として安定化されると考えられる. この他の機構として電気化学的な取扱いもある.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系: 高純度の Fe_2O_3 のグラファイトによる還元では, SrCO_3 , CaCO_3 , Li_2CO_3 の触媒作用は顕著でないが, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 の作用は大きい. 特に Na_2CO_3 より K_2CO_3 の方が効果がある. (K , Li , Na) $_2\text{CO}_3$ 等モル混合塩の添加による効果も大きい.

PbS-CaO-C 系: PbS の C による熔融還元では CaO の存在により S が CaS として除去される. この場合もブードワー反応が律速になるが, これに (K , Li , Na) $_2\text{CO}_3$ 2.5 wt% を添加するとその触媒作用により反応が促進される.

以上, 金属精錬工程では, C-CO₂ 反応の促進にアルカリ族が最も効果ある触媒として作用することがわかる.

(永田和宏)

1600°C における CaO と CaO 飽和の液体酸化鉄による溶鉄の脱硫速度

(A. SAELIM and D. R. GASKELL: Metall. Trans., 14B (1983) 2, pp. 259~266)

スラグとメタル系をできるだけ単純にした上で, その脱硫機構を研究した. 実験は熔融 Fe-O-S の 6 から 7 g と CaO るつば, あるいは CaO 飽和の熔融酸化鉄スラグ 3.5 g を 1600°C で接触させ脱硫速度を測定した. 系の攪乱を避けるため, 2 から 60 min 反応させたセルを急冷し, 組成分析に供した. 反応開始は, 200 から 400 mg の鉄試料小片, あるいはスラグをフィーダー管を通して投入し終つた直後とした. CaO るつばは, 1300°C 48 h と 2200°C 6 h で 2 度焼結したもので, 外径 1.6 cm, 内径 1 cm 長さ 4 cm ある. それを白金台上に固定した.

CaO るつばによる脱硫では, 初期濃度 1.62 wt% $\underline{\text{S}}$ と 0.66 wt% $\underline{\text{S}}$ の溶鉄では脱硫が起り, これを拡散律速と仮定して解析すると, 溶鉄中の $\underline{\text{S}}$ の拡散係数としてそれぞれ $7.3 \pm 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と $6.3 \pm 1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を得た. これは従来からの拡散係数の報告と一致した. 初期濃度 0.088 wt% $\underline{\text{S}}$ では脱硫は起らなかつた.

58 wt% FeO-42 wt% CaO の CaO 飽和スラグによる脱硫では初期濃度 0.088 wt% $\underline{\text{S}}$, 0.0704 wt% $\underline{\text{O}}$ を含有する溶鉄を用いた. 13 min で 0.012 wt% $\underline{\text{S}}$ にまで脱硫した. 4 wt% CaF_2 をスラグに添加したが, 脱硫速度に影響はなかつた.

CaO るつばによる脱硫では界面に CaS 層の形成は観察されなかつた. Fe-C 系との反応で CaS 層が生成するとする従来からの報告との違いは, $\underline{\text{O}}$ 濃度が高いことに因る.

CaO 飽和の FeO スラグによる脱硫反応は, スラグ-メタル界面における拡散律速と仮定するには非常に速く, マラゴニアン乱流に因ると考えられる. その証拠として, 凝固試料の上部が反応の進行により成長する事を示した. この系では溶鉄中の $\underline{\text{O}}$ 濃度は反応中変化せず, 従つて, 脱硫反応は鉄の酸化反応との間で電子の交換を

行うことがわかった。

(永田和宏)

一性 質一

4340 系鋼の低温焼もどし脆性のメカニズム

(N. BANDYOPADHYAY and C. J. McMAHON, Jr.

Metall. Trans., 14A (1983) 7, pp. 1313~1325)

Mn, Si, P, S の含有量を変化させた 4340 系の鋼を用いて、低温焼もどし脆性のメカニズムを解明するための研究を行い、次のような結果が得られた。

1) 室温で行ったシャルピー衝撃試験の破壊エネルギーは、焼もどし温度に対してプロットした場合、Mn, Si を含有しない高純度の鋼では極小を示さなかつたが、高純度でも Mn, Si を含有する鋼などその他の鋼では極小を示した。室温で行った 4 点曲げ試験における不安定延性破壊発生の最大塑性ひずみについても類似の結果が得られた。また、 -196°C で行った 4 点曲げ試験における不安定脆性破壊発生の臨界応力は、すべての鋼で極小を示した。そして、鋼の Mn, Si, P, S 含有量の増加によつて、シャルピーエネルギーの極小の大きさは増加し、脆性破壊の臨界応力値は減少する傾向を示した。2) 低温焼もどし脆性によるこれらの値の低下は、破面における粒界破壊の割合の増加と密接に関係していた。3) 低温焼もどし脆性の原因となる不純物元素として、P, S の粒界偏析がオージェ電子分光法によつて検出された。そして、Mn, Si の効果は高温焼もどし脆性の場合と同様に、これらの不純物の粒界偏析を促進することにあると考えられた。4) 焼もどしされた試料の粒界破面には抽出レプリカによつて炭化物が観察され、焼もどし温度の上昇とともに、その大きさおよび量が増加した。5) 焼もどしによる残留オーステナイト量の変化と脆性破壊発生臨界応力値の変化との間には、詳細に検討すると相関関係が認められず、残留オーステナイトの分解は低温焼もどし脆性の原因とは考えられなかつた。

以上のような結果から、4340 系の鋼における低温焼もどし脆性は、オーステナイト化において偏析した P, S によつて弱められた旧オーステナイト粒界に炭化物が析出することによつて、粒界が脆化する現象であると結論される。

(中島宏典)

共析鋼の機械的性質に及ぼす先在歪み効果

(M. C. JUHAS and I. M. BERNSTEIN: Metall. Trans.

14A (1983) 7, pp. 1379~1388)

本研究は、冶金学的パラメータとレールの耐破壊性や耐摩耗性を関連づけるために、摩耗と温度による変形が共析パーライト組織のレール鋼の衝撃抵抗及び動的破壊靱性にどのような影響を与えるかを調べたものである。

実験用試料には、レールヘッドから切り出した 1080 鋼を用い、その組成は重量%で、C: 0.80, Si: 0.170, Mn: 0.84, S: 0.013, P: 0.018 である。素材は、 $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ オーステナイト化のち、 $550^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 等温変態させた。3つの先在歪み (ϵ_p) を持つ試料 ((1) 0~20%, (2) 低レベル ϵ_p (5~10%), (3) 高レベル ϵ_p (15~20%)) について、計装シャルピー衝撃試験と引張試験が行われた。シャルピー試料には、あらかじめ上記の先在歪みをもつようにプレスノッチが加えられた。動的衝撃試験は、 $25\sim 180^{\circ}\text{C}$ で行った。

[室温] 先在圧縮歪みは、動的破壊靱性 (K_{Ia}) や破壊

面積当たりのエネルギー吸収 (W/A) に系統的な効果を与えない。この結果は、先在 ϵ_p と先在クラックの長さとの間の関係から説明される。低及び高レベル ϵ_p を有する試料の W/A と K_{Ia} に類似点があるが、おのおの破面組織の詳細は、違っている。これは、冷間加工が破面に多数の不規則性を生じさせることを示唆している。高レベル ϵ_p によるマイクロクラックの増加は、2つの因子に関係している。(1) 圧縮 ϵ_p は転位の多重衝突とタングルの形成過程において、フェライトとカーバイドの界面で応力の増加を引起す。(2) 先在クラックが破面を横切つて進むため、もとの微視クラックがまわりの応力によりクラック面の背後に入れる。[遷移温度範囲] 先在 ϵ_p は、W/A を 30~50% の範囲で減少させるが、 K_{Ia} には、効果的な影響を与えていない。また、相対的に低い値は、へき開破壊とクラックの生成しやすさを示唆している。[180°C 付近] 先在 ϵ_p は W/A と K_{Ia} のいずれも減少させる。

(矢萩正人)

温間圧延 AISI 52100 鋼の組織と性質に及ぼす前熱処理効果

(T. R. McNELLEY, et al.: Metall. Trans., 14A

(1983) 7, pp. 1427~1433)

AISI 52100 鋼の温間圧延には、残留カーバイドの微細化とその均一な分布が重要な役割をもつ。本研究は、微細化されたカーバイド組織の成長を以下に述べる 2つの熱処理から考察している。(1) 再加熱と等温圧延による標準熱処理、(2) 等温圧延してから焼もどしを行う再加熱によるオーステナイト化と焼入れからなる熱処理。

実験には、C と Cr をおのおの、1.06% C と 1.37% Cr 及び 1.00% C と 1.35% Cr を含む 2 種類の AISI 52100 鋼が用いられた。これらの試料は最初に 850°C と 1000°C でオーステナイト化された後、鍛造された。等温圧延は、 -2.3 の真歪みで 650°C で行われた。引張試験の条件は、 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の歪み速度である。組織観察では、カーバイドの観察及びその結晶粒の大きさの決定におのおのレプリカと透過電顕が用いられた。

850°C と 1000°C でオーステナイト化した試料の比較から、残留カーバイド量は後者の方が少なく、かつ均一に分布することが明らかになった。この結果は、微細な焼もどしカーバイドが等温圧延中に生ずる結晶粒の成長を押える主な要因であることを示唆している。 850°C の温度を一定にし、保持時間を 3 h と 6 h でオーステナイト化を行つたが、双方共に、同じ組織が観察された。このことは、 850°C での長時間のオーステナイト化より 1000°C の方が、多くの残留カーバイドが溶解されることを示している。 650°C の等温圧延によつて、以下のことがわかつた。(1) パーライト組織がフェライトと超微細な回転楕円体状セメントイトからなる組織に変化する。(2) 残留カーバイドの大きさ (直径) が $0.2\sim 0.5 \mu\text{m}$ から $0.1 \mu\text{m}$ になるが、その形態は全く変化しない。(3) 1000°C でのオーステナイト化の試料では、圧延方向に長くなつたパーライトコロニー ($5\sim 15 \mu\text{m}$) が観察された。これは、延性を減少させる原因である。(4) 降伏強さは、450 から 970 MPa に増加した。この原因は、カーバイド結晶粒サイズの減少と均一な分散によるものである。

(矢萩正人)